

明細書

燃料電池の運転方法

技術分野

本発明は高い出力を維持するのに有利な燃料電池の運転方法に関する。

背景技術

燃料電池では、使用時間が経過するにつれて、燃料電池の性能が次第に低下してしまう。従来、燃料電池を通常運転させる前に、所定電流密度より大きな電流密度をもつ電流を流し、燃料電池の出力を向上させる方法、つまり、所謂慣らし運転が行われている。慣らし運転は、運転初期時に電解質膜を濡らすことを意図している。カソード極に供給する酸化剤として純酸素ガスを用い、電流密度をできるだけ大きく、時間も出来るだけ長く、慣らし運転がした方が、セル電圧を向上させる効果は顕著に現れる。

しかし、上記した慣らし方法によれば、時間がかかるだけではなく、大電流で運転するため、大電流運転によって引き起こされるフラッディング (flooding) 及び大量な発熱によって、電解質膜へのダメージも懸念される。フラッディング (flooding) とは、カソード極に生成された水によってカソード極のガス輸送パスが詰まることをいう。このような不具合を有するため、上記した方法によれば、燃料電池が有する固有能力を効果的に引き出せるかは必ずしも明確ではない。

特許文献 1 には、燃料電池構成材料からの金属イオンまた大気に含まれている金属イオンが電解質膜にトラップされると、電解質膜のイオン伝導性が低下し、発電性能が低下することに着目し、水素ガスよりも還元力の強い還元剤を含む劣化回復用流体を電解質膜に接触させることにより、電解質膜に付着した金属イオンを取り除き、燃料電池の劣化を回復させる方法が開示されている。

また、特許文献 2 には、強い還元剤の代わりにキレート剤を用いることにより、電解質膜中の金属イオンとキレート錯体を形成させ、このキレート錯体を電解質膜外に抽出して、電解質膜から金属イオンを除去する技術が開示されている。

また、特許文献 3 には、高電流密度で負荷をかけて電池内に堆積した不純物イ

オンを電解質から追い出し、電極反応の生成水に混じって電池外へ排出させたり、燃料極と空気極とでガスの供給を入れ替え、電流方向を逆転させ、不純物イオンが進入してきた方向へ逆に移動させて排出したり、酸性液で洗浄し、水素イオンと置換する形で外部へ排出する技術が開示されている。

特許文献 1：特開 2000-260453 号公報

特許文献 2：特開 2000-260455 号公報

特許文献 3：特開 2003-123812 号公報

発明の開示

しかしこれらの方法では、時間がかかるだけではなく、あくまでも性能低下要因の一つだけを取り除いたことに留まる。下記に述べる本発明者の実験によれば、燃料電池を活性化するためには、電解質膜を濡らす以上に、製造段階或いは放置段階で触媒金属である白金粒子の表面に生成された白金の酸化物、或いは、水酸化物又はその他の不純物を還元できるかどうかはその効果を大きく左右するポイントであることが知見された。従って、上記した公報技術だけでは、燃料電池の固有能力を全部引き出せるかは疑問である。

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、燃料電池の性能が低下するときであっても、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供することを課題とするものである。

本発明者は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を複数積層した固体高分子型の燃料電池と、周波数応答解析器とも呼ばれるインピーダンスアナライザーとを用い、電気化学的な交流インピーダンス法により燃料電池の活性化についての解析を進めている。解析を進めた結果、本発明者は、電解質膜を濡らす濡らし効果も賦活処理には有効であるものの、それだけでは充分ではなく、賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすること、つまり、水素の酸化・還元の標準電極電位である 0 ボルト近傍に近づけることが、発電反応で劣化したカソード極の回復に有利であることを見いだした。

カソード極の電位をできる限り低くすれば、カソード極の電位が回復し易い理

由としては、必ずしも明確ではないものの、インピーダンス解析より次のように推察される。即ち、燃料電池の発電運転或いは発電運転の停止中において、カソード極における触媒金属の表面で起こっている触媒金属自身の酸化、或いは、その他の強い吸着種の吸着は、燃料電池の性能低下の大きな要因であると推察される。従って、カソード極の電位を定期的にまたは不定期的に、0.5ボルト以下（例えば0ボルト付近）に人為的に設定すれば、カソード極における表面の酸化物または吸着種の除去を進行させることができ、カソードとなる電極における触媒金属の固有反応活性を維持、回復させることができ、燃料電池の性能低下の防止、或いは低下した性能特性の回復を図ることができる。

そこで上記した観点に基づいて、本発明者は、発電反応時にはカソード極の電位は高いものの、アノード極の電位（発電反応時における電位が低く、0ボルト付近）が低いことに着目し、発電反応により劣化が進行したカソード極の電位を低下させるためには、カソード極に酸化剤を供給すると共にアノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら、アノード極をカソード極に変更すると共に、カソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開することが有効であることを知見した。

ここで、『変更後のカソード極』は、アノード極をカソード極に変更するとともにカソード極をアノード極に変更する変更操作した後に、カソード極となったものである。また、『変更後のアノード極』は、アノード極をカソード極に変更するとともにカソード極をアノード極に変更する変更操作した後に、アノード極となったものである。

殊に、本発明者は次の（１）～（３）が有効であることを知見し、かかる知見に基づいて本発明を開発した。

（１）膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する。そして変更した状態で発電を再開する。

（２）膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させることにより、膜電極接合体の表裏を反転させる。これにより反転前のアノード極をカソード極

に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する。そして変更した状態で発電を再開する。

(3) アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行なえば、変更操作前のアノード極をカソード極に変更できると共に、変更操作前のカソード極をアノード極に変更できる。そして、変更した状態で発電を再開する。

(1 A) 第1発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、
時間が経過したら膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とするものである。

膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行なう。この状態で発電を再開すれば、発電再開後には、反転前のカソード極がアノード極に変更されている。このため、反転前のカソード極における電位がアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転前のカソード極において電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。一方、新しくカソード極となる反転前のアノード極は、電極電位の低いところ（標準水素電極電位に対して0ボルトに近い）で使用されているため、酸化物の形成及びその他の酸素吸着種による吸着が抑制され、電極表面は、反応活性の高いクリーンな表面状態を保っている。従って、そのアノード極がカソード極に反転されれば、反転されたカソード極は、クリーンな電極表面により、酸素の還元反応において高い反応活性を有し、高い出力特性を示

すことになる。つまり、膜電極接合体として見た場合には、低下した出力特性が回復することになる。

(2A) 第2発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する電池モジュールを有する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら電池モジュールの表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とするものである。

膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させることにより、膜電極接合体の表裏を反転させれば、反転前のアノード極をカソード極に変更でき、反転前のカソード極をアノード極に変更できる。この状態で発電を再開すれば、発電再開後には、反転前のカソード極における電位がアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は、賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転前のカソード極において、電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。一方、新しくカソード極となる反転前のアノード極は、電極電位の低いところ（標準水素電極電位に対して0ボルトに近い）で使用されているため、酸化物の形成及びその他の酸素吸着種による吸着が抑制され、電極表面は、反応活性の高いクリーンな表面状態を保っている。従って、そのアノード極がカソード極に反転されれば、反転されたカソード極は、クリーンな電極表面により、酸素の還元反応において高い反応活性を有し、高い出力特性を示すことになる。つまり、膜電極接合体として見た場合には、低下した出力特性が回復することになる。

(3A) 第3発明に係る燃料電池の運転方法は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載

する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電し、時間が経過したら、燃料電池で運転される負荷の端子の極性を反転させ、且つ、アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行い、燃料電池で発電される電流方向を反転させることを特徴とするものである。

アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行なえば、膜電極接合体の表裏を反転させる場合と同様に、変更操作前のアノード極をカソード極に変更できると共に、変更操作前のカソード極をアノード極に変更できる。このように変更操作を行った状態で発電を再開すれば、反転前のカソード極における電位が新しくアノード極として使用されることにより低くなる。これにより反転後の発電は、賦活処理と同様の機能を奏する。従って、新しくアノード極となった反転前のカソード極において、電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなると推察される。一方、新しくカソード極となる反転前のアノード極は、電極電位の低いところ（標準水素電極電位に対して0ボルトに近い）で使用されているため、酸化物の形成及びその他の酸素吸着種による吸着が抑制され、電極表面は、反応活性の高いクリーンな表面状態を保っている。従って、そのアノード極がカソード極に反転されれば、反転されたカソード極は、クリーンな電極表面により、酸素の還元反応において高い反応活性を有し、高い出力特性を示すことになる。つまり、膜電極接合体として見た場合には、低下した出力特性が回復することになる。

（発明の効果）

燃料電池の性能が低下するときであっても、カソード極の劣化を回復させることができ、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、慣らし運転前、慣らし運転中、賦活処理中、賦活処理後におけるセル電圧及び電流密度の変化を示すグラフである。

図2は、交流インピーダンス法により解析した結果を示し、慣らし運転前、慣

らし運転後、賦活処理後における電解質膜の膜抵抗と電極反応の反応抵抗との変化を示すグラフである。

図3は、実施例1に係り、カソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

図4は、実施例1に係り、膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更する変更操作を行った状態で発電している状態を示すシステム図である。

図5は、実施例2に係り、燃料電池モジュールのカソード極に酸化剤を供給すると共に、アノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

図6は、実施例3に係り、膜電極接合体のカソード極に酸化剤を供給すると共に、膜電極接合体のアノード極に燃料を供給して発電している状態を示すシステム図である。

発明を実施するための最良の形態

アノード極及びカソード極は触媒金属を有する。触媒金属の組成については、アノード極及びカソード極において同系または同一のものをを用いることができる。これによりアノード極及びカソード極を反転により互いに入れ替えたとしても、あるいは、酸化剤と燃料とのガスの供給を入れ替えたとしても、対処することができる。またアノード極及びカソード極における触媒金属担持量については、同程度とすることができる。ここで、反転前のアノード極における触媒金属担持量を100と相対表示するとき、反転前のカソード極における触媒金属担持量としては75～125とすることができ、殊に80～120、90～110、95～105とすることができる。これにより膜電極接合体や燃料電池モジュールを反転させてアノード極及びカソード極を互いに入れ替えたとしても、あるいは、酸化剤と燃料とのガスの供給を入れ替えたとしても、触媒組成及び触媒担持量の違いに起因する発電性能の変動を抑制することができる。

但し、触媒金属については、必要に応じて、アノード極及びカソード極において組成または担持量が異なるものをを用いても良い。

ガス配流板が設けられている場合には、変更前のアノード極のガス配流板及び変更前のカソード極のガス配流板については、圧損は同じ程度とすることができる。これによりアノード極及びカソード極を互いに入れ替えたとしても、あるいは、ガスの供給を入れ替えたとしても、対処し易い。変更前のアノード極のガス配流板については圧損を100と相対表示するとき、反転前のカソード極における圧損としては7.5～12.5とすることができ、殊に8.0～12.0、9.0～11.0、9.5～10.5とすることができる。圧損は、ガス入口からガス出口に到達するまで低下するガス圧力をいう。

(実施例)

(交流インピーダンス法による解析)

本発明者は、電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を複数積層した固体高分子型の燃料電池と、周波数応答解析器とも呼ばれるインピーダンスアナライザーとを用い、電気化学的な交流インピーダンス法により燃料電池の活性化についての解析を進めた。電気化学的な交流インピーダンス法は、電気化学反応系を電気回路に置き換えた等価回路で行ったモデル試験である。以下に、モデル試験における交流インピーダンス法による解析の代表例を示す。この場合、アノード極には純水素ガス（圧力：常圧）を供給し、カソード極には空気（常圧）を供給した。

この解析によれば、従来技術に相当する慣らし運転と、本発明者が開発した新規な賦活処理とを一連の発電運転において行った。この解析結果を図1及び図2に示す。

従来技術に相当する慣らし運転では、純水素ガス（圧力：常圧）をアノード極に供給すると共に空気（圧力：常圧）をカソード極に供給し、電流密度を0.5アンペア/cm²と大電流化（特性線A6）させた。賦活処理では、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、純水素ガス（圧力：常圧）をアノード極に供給すると共に、非酸化性ガスとして窒素ガス（圧力：常圧）をカソード極に供給し、電流密度を0.38アンペア/cm²（特性線A8）とし、カソード極の電位を0ボルト付近に低下させることにより行った（特性線V8）。

図1において特性線V5～V9は電圧を示し、特性線A5～A9は電流を示す。

図1の特性線A5、特性線V5は燃料電池の発電を立ち上げたときの状態を示す。図1の特性線A6、特性線V6は立ち上げ後に従来技術に相当する慣らし運転をしている状態を示す。図1に示す○のプロットはCole-Cole Plotを作製するときに表示されるマークである。図1の特性線A7、特性線V7は、従来の慣らし運転後に発電運転をしている状態を示す。図1の特性線A8、特性線V8は、カソード極の電位を0ボルト付近（約0.005ボルト）に低下させる新規な賦活処理を行っている状態を示す。

図1において、特性線V8に示すようにセル電圧がプラス領域で0ボルト近傍（約0.005ボルト）とされた賦活処理を実行しているときには、このセル電圧はカソード極とアノード極との差の電位であり、アノード極は0ボルトと見なされるため、実質的にカソード極の電位となる。

図1の特性線A9、特性線V9は、賦活処理の後に通常の発電運転をしている状態を示す。図1の特性線V7（賦活処理前）と特性線V9（賦活処理後）との比較から理解できるように、上記した賦活処理を行なったときには、従来技術の慣らし運転を行なったときよりも、 ΔV_b （図1参照）高くなることが確認され、活性化効果が認められた。なお、図1に示す試験によれば、電流密度は0.38アンペア/cm²と高めであるため、セル電圧は本来的には高くでにくい特性を有するにもかかわらず、 ΔV_b の増加が認められた。

図1において、ポイント1は、従来技術に相当する慣らし運転前を示す。ポイント2は、従来技術に相当する慣らし運転後で、賦活処理を行う前を示す。ポイント3は上記賦活処理を行った後を示す。ポイント1、ポイント2、ポイント3について、電気化学インピーダンス法により解析を行った。図2は電気化学インピーダンス法による解析結果（Cole-Cole Plot）を示し、複素平面として表示している。電気化学におけるインピーダンスZは次の（1）式のように、実数成分R_eと虚数成分I_mとを有する複素量として表される。

$$\text{インピーダンス } Z = R + j I_m \cdots (1)$$

図2の横軸はインピーダンスの実数成分を意味し、図2の縦軸はインピーダンスの虚数成分を意味する。図2の横軸に示されている『5.00E-03』は、 5.00×10^{-3} を意味する。図2の縦軸に示されている『-5.00E-0

4』は、 -5.00×10^{-4} を意味する。図2に示すように、従来技術に相当する慣らし運転理前（ポイント1）においては、セル抵抗はS11-S0に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗はS21-S11に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗は相対的に大きかった。また図2に示すように、燃料電池に対して従来技術に相当する慣らし運転（電流密度：0.5アンペア/cm²にすること）を実施した後（ポイント2）においては、セル抵抗はS12-S0に相当し、その電極反応の反応抵抗はS22-S12に相当し、ポイント1の場合よりもセル抵抗及び電極反応の反応抵抗は小さくなっていた。これは、燃料電池の従来技術に相当する慣らし運転により電解質膜の含水量が次第に増加し、カソード極の反応活性が向上したためと推察される。

更に図2に示すように、カソード極を0ボルト付近に維持する新規な賦活処理を燃料電池に対して実施した後（ポイント3）においては、セル抵抗はS13-S0に相当し、電極反応の反応抵抗はS23-S13に相当する。セル抵抗がほとんど変わらないのに対し、その電極反応の反応抵抗は ΔS 相当分更に小さくなっていたことが解析された。

図1及び図2に示す上記解析結果等を進めた結果、本発明者は、電解質膜を濡らす濡らし効果も燃料電池の活性化には有効であるものの、それだけでは充分ではなく、賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすること、つまり、水素の酸化・還元標準電極電位である0ボルト近傍に近づけることが燃料電池の活性化のために有効であり、カソード極の劣化が回復し易いことを見いだした。この理由としては、必ずしも明確ではないものの、次のように推察される。即ち、カソード極の電位が低下することにより、カソード極において他の電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒金属表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなるためと推察される。

そこで本発明者は、前述したように、発電反応時にはカソード極の電位は高いものの、アノード極の電位（発電反応時における電位が低く、0ボルト付近）が低いことに着目し、発電反応により劣化されたカソード極の電位を低下させるには、次の（1）～（3）が有効であることを知見した。

（1）膜電極接合体の表裏を反転させ、反転前のアノード極をカソード極に変更

すると共に、反転前のカソード極をアノード極（発電反応時における電位が低く、0ボルト付近）に変更すること。これを実施例1とした。

（2）膜電極接合体を搭載する電池モジュールの表裏を反転させることにより、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極に変更すること。これを実施例2とした。

（3）アノード極とカソード極とで酸化剤と燃料との供給を互いに切り替える変更操作を行えば、反転前のアノード極をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極をアノード極になること。これを実施例3とした。

（実施例1）

以下、本発明の実施例1を図3,図4を参照して具体的に説明する。先ず、重量で、1000gの水に、300gのカーボンブラックを混入し、混合液を形成した。攪拌機を用いて混合液を十分間攪拌した。テトラフルオロエチレン（以下PTFEという。ダイキン工業株式会社製の）の含有濃度が60wt%のディスパージョン原液（商品名：POLYFLON D1グレード）を250g、混合液に添加し、更に十分間攪拌して、カーボンインクを作った。このカーボンインクにカーボンペーパー（東レ株式会社製、トレカTGP-060、厚さ180 μ m）を投入して、前記PTFE処理液をカーボンペーパーに充分に含浸させた。次に80℃の温度に保った乾燥炉で、上記含浸後のカーボンペーパーの余分な水分を蒸発させた後、焼結温度380℃で60分保持して、PTFEを焼結し、撥水カーボンペーパーを作製した。

次に、白金担持濃度が56wt%の白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E60E、以下Pt/C）12gと、5wt%濃度のイオン交換樹脂溶液（旭化成工業株式会社製、SS-1080）106gと、水23gと、成形助剤としてのイソプロピルアルコール23gとを充分に混合し、触媒ペーストを形成した。この触媒ペーストを下グターブレード法によりフッ素樹脂シートに塗布して触媒層を形成した、その後、触媒層を乾燥させ、酸化剤電極シートとした。この場合、触媒金属担持量としては約0.6mg/cm²とした。

また、同様な方法で燃料電極シートを形成した。燃料電極シートについては、触媒金属の組成、触媒金属担持量は、酸化剤電極シートの場合と同じものとした。

ここで、燃料電極はアノード極を意味する。酸化剤電極はカソード極を意味する。

厚みが 25μ のイオン交換膜（デュポン社製、Nafion 111）を固体高分子型の電解質膜として用いた。そして触媒層の表面と電解質膜の表面とが接触するように、上記の酸化剤電極シート及び燃料電極シートで固体高分子型の電解質膜101を挟んで積層体を形成した。更に 150°C 、 10MPa 、一分間で積層体をホットプレスし、電解質膜の表面に触媒層を転写した。その後、積層体のフッ素樹脂シートを剥がした。

このように形成したアノード極104及びカソード極106で固体高分子型の電解質膜を挟持し、その後、 140°C 、 8MPa 、三分間でホットプレスし、膜電極接合体102（MEA）を作成した。膜電極接合体102（MEA）は、図3に示すように、電解質膜101をアノード極104及びカソード極106で挟持することにより構成されている。

この膜電極接合体102によれば、図3に示すように、またアノード極104は、ガス拡散機能を有する多孔質のガス拡散層301と、ガス拡散層301のうちに電解質膜101に対面する触媒金属を担持する触媒層302とを有する。カソード極106は、ガス拡散機能を有する多孔質のガス拡散層305と、ガス拡散層305のうちに電解質膜101に対面する触媒金属を担持する触媒層306とを有する。本実施例によれば、アノード電極104における触媒層とカソード極106における触媒層とについては、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同じものとした。

このような膜電極接合体102（MEA）のアノード極104に対面するように、ガス配流機能を有する燃料ガス供給用のガス配流板200を組み付けると共に、カソード極106に対面するように、ガス配流機能を有する酸化剤ガス供給用のガス配流板202を組み付け、単セルの電池を構成した。この電池を用いて発電を行った。この場合、セル温度 75°C 、空気極であるカソード極106に酸化剤ガスとして空気（利用率40%）を供給すると共に、燃料極であるアノード極104に燃料ガスとして純水素ガス（利用率90%）をそれぞれ常圧で供給した。そして、セル電圧を0.05ボルトに設定して定電位で5分間放電した後、 $0.38\text{アンペア}/\text{cm}^2$ で通常発電実験を行った。

発電が10時間経過した後、発電を中止した。そして、アノード極104のみに窒素ガスを供給して窒素パージを行なった。窒素パージするのは、燃料ガスを追い出し、燃料ガスと酸化剤ガスとが混ざらないようにするためである。ここで、窒素パージするとは、窒素を流してパージ処理した後に窒素を止める操作をいう。以下の記述における窒素パージも同様である。

その後、膜電極接合体102をこれの表裏が反転するように引っくり返した。これにより図4に示すように、反転前のアノード極104をカソード極106Bに変更し、反転前のカソード極106をアノード極104Bに変更した。そして10時間経過後に、変更後のアノード極側のみを窒素でパージした。10時間経過させるのは、従来例に相当する比較例の条件に合わせるためである。その後、図4に示す変更後のカソード極106B（変更前のアノード極104に相当）に酸化剤ガスとして空気（利用率40%）を供給すると共に、図4に示す変更後のアノード極104B（変更前のカソード極106に相当）に燃料ガスとして純水素ガス（利用率90%）をそれぞれ常圧で供給した。これにより発電を再開した。

更に、再開した発電が10時間経過すると、発電を中止し、変更後のアノード極104Bのみに窒素をパージ用ガスとして供給し窒素パージした。その後、膜電極接合体102をこれの表裏が反転するように再び引っくり返した。10時間経過後に、変更後のアノード極側のみを窒素パージした。そして変更した状態で発電を再開した。このような変更操作を繰り返すことにより合計500時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。セル平均電位低下速度は小さく、後述の比較例に比べて良好であった。

図3及び図4は実施例1のシステム図を示す。図3及び図4に示すように、燃料ガス通路1と酸化剤ガス通路3とパージガス通路6が設けられている。燃料ガス通路1は開閉弁1xを有する。酸化剤ガス通路3は開閉弁3xを有する。燃料ガス通路1には第1逆止弁10及び開閉弁12が直列に設けられている。酸化剤ガス通路3には第2逆止弁13及び第2開閉弁14が直列に設けられている。パージガス通路6には第3開閉弁16が設けられている。なお、燃料ガス通路1と酸化剤ガス通路3とパージガス通路6を繋ぐ通路19が設けられ、燃料ガスが酸化剤ガス通路3側に向かうことを抑える逆止弁19aが設けられ、且つ、酸化剤

ガスが燃料ガス通路 1 側に向かうことを抑える逆止弁 19 b が設けられている。

発電時には、図 3 に示すように、第 3 開閉弁 16 を閉鎖してパージガス通路 6 を遮断した状態で、第 1 開閉弁 12 のポート 12 a, 12 b を開放させることにより、燃料ガス通路 1 の燃料ガスをガス配流板 200 を介してアノード極 104 に供給する。また、第 2 開閉弁 14 のポート 14 a, 14 b を開放させることにより、酸化剤ガス通路 3 の酸化剤ガスをガス配流板 202 を介してカソード極 106 に供給する。これにより発電を行う。発電の際には、膜電極接合体 102 及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。なお、パージガス通路 6 のパージ用ガス（窒素ガス）をアノード極 104 に供給するときには、燃料ガス及び空気の供給を停止して、第 2 開閉弁 14 を閉鎖した状態で、第 3 開閉弁 16 のポート 16 a, 16 b を開放させると共に、第 1 開閉弁 12 のポート 12 a, 12 b を開放させ、これによりパージガス通路 6 を介してパージ用ガスをアノード極 104 に供給することができる。またパージガス通路 6 のパージ用ガスを反転前のカソード極 106 に供給するときには、燃料ガス及び空気の供給を停止して、第 1 開閉弁 12 を閉鎖した状態で、第 3 開閉弁 13 のポート 16 a, 16 b を開放させると共に、第 2 開閉弁 14 のポート 14 a, 14 b を連通させ、これによりパージガス通路 6 を介してパージ用ガスを反転前のカソード極 106 に供給することができる。

本実施例に係る膜電極接合体 102 (MEA) によれば、カソード極 106 における触媒層、アノード極 104 における触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は互いに同程度とされている。このため、膜電極接合体 102 の表裏を反転させることにより、反転前のアノード極 104 をカソード極 106 B に変更すると共に、反転前のカソード極 106 をアノード極 104 B に変更する変更操作を行ったとしても、変更操作前後における触媒組成・触媒担持量の違いに起因する発電性能の変動は基本的には抑制されている。

更にガス配流板 200, 202 の圧損は互いに同程度とされているため、膜電極接合体 102 の表裏を反転させて、反転前のアノード極 104 をカソード極 106 B に変更すると共に、反転前のカソード極 106 をアノード極 104 B に変更する変更操作を行ったとしても、ガスの圧力損及びガスの配流の違いに起因す

る発電性能の変動は基本的にはない。なお本実施例によれば、膜電極接合体 102 の表裏を反転させる変更操作を行なうものの、燃料ガス及び酸化剤ガスの流路の切替操作はない。

(実施例 2)

実施例 1 で作製した膜電極接合体 102 の単セルを複数個組み付けて燃料電池モジュール 100 (図 5 参照) を構成した。実施例 2 についても、実施例 1 と基本的には同様な条件でセル電圧を 0.05 ボルトに設定して定電圧で 5 分間放電した後、0.38 アンペア/cm² で通常発電実験を行った。燃料電池モジュール 100 のカソード極 106 に酸化剤ガスとして空気 (利用率 40%) を供給すると共に、燃料電池モジュール 100 のアノード極 104 に燃料としての純水素ガス (利用率 90%) を供給して発電した。発電が 10 時間経過した後、燃料電池モジュール 100 の発電を中止した。そして、燃料電池モジュール 100 のアノード極 104 のみに窒素を供給してアノード極 104 側のみを窒素によりパージした。その後、燃料電池モジュール 100 をこれの表裏が反転するように引っくり返した。これにより反転前のアノード極 104 をカソード極 106 に変更し、カソード極 106 をアノード極 104 に変更した。

そして 10 時間経過後に、変更後のアノード極 104 側のみを窒素によりパージした。その後、変更後のカソード極 106 (変更前のアノード極 104) に酸化剤ガスとして空気 (利用率 40%) を供給すると共に、変更後のアノード極 104 (変更前のカソード極 106) に燃料ガスとして純水素ガス (利用率 90%) をそれぞれ常圧で供給し、これにより発電を再開した。

更に、再開した発電が 10 時間経過すると、発電を中止した。そして、変更後のアノード極 104 のみに窒素を供給して、変更後のアノード極 104 側のみを窒素パージした。その後、燃料電池モジュール 100 をこれの表裏が反転するように再び引っくり返し、10 時間経過後に、変更後のアノード極側のみを窒素パージした。

そして、発電を再開した。発電の際には、燃料電池モジュール 100 及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。

上記の操作を繰り返すことにより、実施例 1 と同様に、合計 500 時間の発電

を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。本実施例のセル平均電位低下速度は小さく、比較例に比べて良好であった。この燃料電池モジュール100によれば、実施例1の場合と同様に、カソード極106における触媒層、アノード極104における触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同程度とされている。ガス配流板200, 202の圧損は同程度とされている。このため、膜電極接合体102の表裏を反転させて、反転前のアノード極104をカソード極106に変更すると共に、反転前のカソード極106をアノード極104に変更する変更操作を行ったとしても、変更操作前後における触媒組成・触媒担持量の違い起因する発電性能の変動は、基本的には抑制されている。更に、ガスの圧力損・ガスの配流の違いに起因する発電性能の変動は、基本的には抑制されている。なお本実施例によれば、燃料電池モジュール100の表裏を反転させる変更操作を行なうものの、燃料ガス及び酸化剤ガスの流路の切替操作はない。

(実施例3)

実施例1で作製した膜電極接合体102で単セルの電池を構成した。実施例3においても、実施例1と基本的には同様な条件で、つまり、セル温度75℃、カソード極106に酸化剤ガスとして空気（利用率40%）を供給すると共に、アノード極104に燃料ガスとして純水素ガス（利用率90%）をそれぞれ常圧で供給した。そして、セル電圧を0.05ボルトに設定して定電位で5分間放電した後、0.38アンペア/cm²で通常発電実験を行った。発電を10時間行った後に、発電を中止し、アノード極104のみを窒素によりパージしてから発電工程を終了した。終了後に、10時間放置した後、カソード極106にパージ用ガスとして窒素ガスを供給して窒素パージした。そしてアノード極104とカソード極106とでガスの供給を入れ替え、電流方向を逆転させた。つまり、入れ替え前のアノード極104に空気を供給すると共に、入れ替え前のカソード極106に純水素ガスを供給した。即ち、入れ替え前のアノード極104は入れ替え後にカソード極106として機能することになる。入れ替え前のアノード極104は入れ替え後にカソード極106として機能することになる。上記したようにカソード極106とアノード極104とでガスの供給を入れ替えることにより、

発電される電流の方向を逆転させた。更に、膜電極接合体 102 での発電により運転される負荷の極性も、それに合わせて繋ぎ変えてから発電を再開した。発電の際には、膜電極接合体 102 及び配管において、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないようにする必要がある。

上記した操作の繰り返しで合計 500 時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。本実施例のセル平均電位低下速度は小さく、良好であった。本実施例においても、実施例 1 の場合と同様に、カソード極 106 における触媒層、アノード極 104 における触媒層については、触媒金属の組成及び触媒金属担持量は同程度とされている。ガス配流板 200, 202 の圧損は同程度とされている。このため、アノード極 104 及びカソード極 106 に対してガスの供給を入れ替えを行ったとしても、入れ替えの前後における触媒組成・触媒担持量の違いに起因する発電性能の変動は、基本的には抑制されている。更に、ガスの圧力損・ガスの配流の違いに起因する発電性能の変動は、基本的には抑制されている。

図 6 は実施例 3 のシステム図を示す。図 6 に示す燃料ガス通路 1 と酸化剤ガス通路 3 とパージガス通路 6 とが設けられている。燃料ガス通路 1 には第 1 逆止弁 10 及び第 1 三方弁 42 が設けられている。酸化剤ガス通路 3 には第 2 逆止弁 13 及び第 2 三方弁 44 が設けられている。パージガス通路 6 には開閉弁 16 が設けられている。第 1 三方弁 42 は第 2 連通路 22 で酸化剤ガス通路 3 に連通している。第 2 三方弁 44 は第 1 連通路 21 で燃料ガス通路 1 に連通している。

発電時には、第 1 三方弁 42 のポート 42c を閉鎖させると共にポート 42a, 42b を連通させることにより、燃料ガス通路 1 の燃料ガスをガス配流板 200 を介してアノード極 104 に供給する。また第 2 三方弁 44 のポート 44c を閉鎖させると共にポート 44a, 44b を連通させることにより、酸化剤ガス通路 3 の酸化剤ガスをカソード極 106 に供給する。パージガス通路 6 のパージ用ガスをアノード極 104 に供給するときには、燃料ガス及び空気の供給を停止して、第 1 三方弁 42 のポート 42c を閉鎖させると共に第 1 三方弁 42 のポート 42a, 42b を開放させることにより、パージ用ガスをアノード極 104 に供給する。またパージガス通路 6 のパージ用ガスをカソード極 106 に供給するときに

は、燃料ガス及び空気の供給を停止して、第2三方弁44のポート44cを閉鎖させると共に第2三方弁44のポート44a、44bを開放させることにより、ページ用ガスをガス配流板202を介してカソード極106に供給する。

またガスの入れ替えを行うべく、燃料ガスをカソード極106に供給するときには、第1三方弁42のポート42bを閉鎖させると共にポート42a、42cを開放させることにより、第2連通路22を介して燃料ガス通路1の燃料ガスをガス配流板202を介してカソード極106に供給する。ガスの入れ替えを行うべく、酸化剤ガスをアノード極104に供給するときには、第2三方弁44のポート44bを閉鎖させると共にポート44a、44cを開放させることにより、第1連通路21を介して酸化剤ガス通路3の酸化剤ガスをアノード極104に供給する。

(比較例)

上記した実施例1で作製した膜電極接合体102により単セルの電池を構成し、実施例1と基本的には同様な条件でセル電圧を0.05ボルトに設定して定電圧で5分間放電した後、0.38アンペア/cm²で通常発電実験を行った。発電をしてから10時間後に、発電を中止し、アノード極104側のみを窒素によりページしてから終了した。10時間経過した後に発電を再開する。このように実施例1と同様に合計500時間の発電を行い、一時間あたりのセル平均電位低下速度として算出した。比較例のセル平均電位低下速度は実施例に比較して大きく、あまり良好ではなかった。この比較例では、発電運転中においては、アノード極104はアノード極のまま使用されて純水素ガスが供給されると共に、カソード極106はカソード極のまま使用されて空気が供給される。上記の結果から分かるように、実施例1～実施例3の固体高分子電解質型燃料電池は、比較例に比べて、発電電圧の回復性があり、セル出力特性に優れていることが分かった。

(他の例)

上記した実施例によれば、燃料ガスとして純水素ガスを用いているが、改質ガスを用いても良い。この場合には、一酸化炭素の被毒を避けるため、アノード極104及びカソード極106における触媒金属としては白金-ルテニウム系とすることが好ましい。上記した実施例によれば、カソード極106用のガス拡散層

の触媒層、アノード極 104 用のガス拡散層の触媒層については、触媒金属の組成、触媒金属担持量は同程度ものとしたが、これに限られるものではなく、両者に差をつけても良い。その他、本発明は上記し且つ図面に示した実施例のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施できるものである。

産業上の利用可能性

本発明は車両用（自動車、トラック、バス、列車を含む）、定置用、ポータブル用等の燃料電池発電システムに利用することができる。

請求の範囲

1. 電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら、前記アノード極をカソード極に変更すると共に、前記カソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

前記変更操作後に、変更後の前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後の前記アノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

2. 電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら前記膜電極接合体の表裏を反転させて、反転前の前記アノード極をカソード極に変更すると共に、反転前の前記カソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

前記変更操作後に、変更後の前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後の前記アノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

3. 電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する電池モジュールを有する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら前記電池モジュールの表裏を反転させて、反転前の前記アノード極をカソード極に変更すると共に、反転前の前記カソード極をアノード極に変更する変更操作を行い、

前記変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する発電再開工程を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

4. 電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を搭載する燃料電池を運転する燃料電池の運転方法において、

前記カソード極に酸化剤を供給すると共に、前記アノード極に燃料を供給して発電し、

時間が経過したら、燃料電池で運転される負荷の端子の極性を反転させ、且つ、前記アノード極と前記カソード極とで酸化剤と燃料との供給を切り替える変更操作を行い、燃料電池で発電される電流方向を反転させることを特徴とする燃料電池の運転方法。

5. 請求の範囲1～請求の範囲4のうちのいずれか一項において、前記変更操作は定期的または不定期的に行われることを特徴とする燃料電池の運転方法。

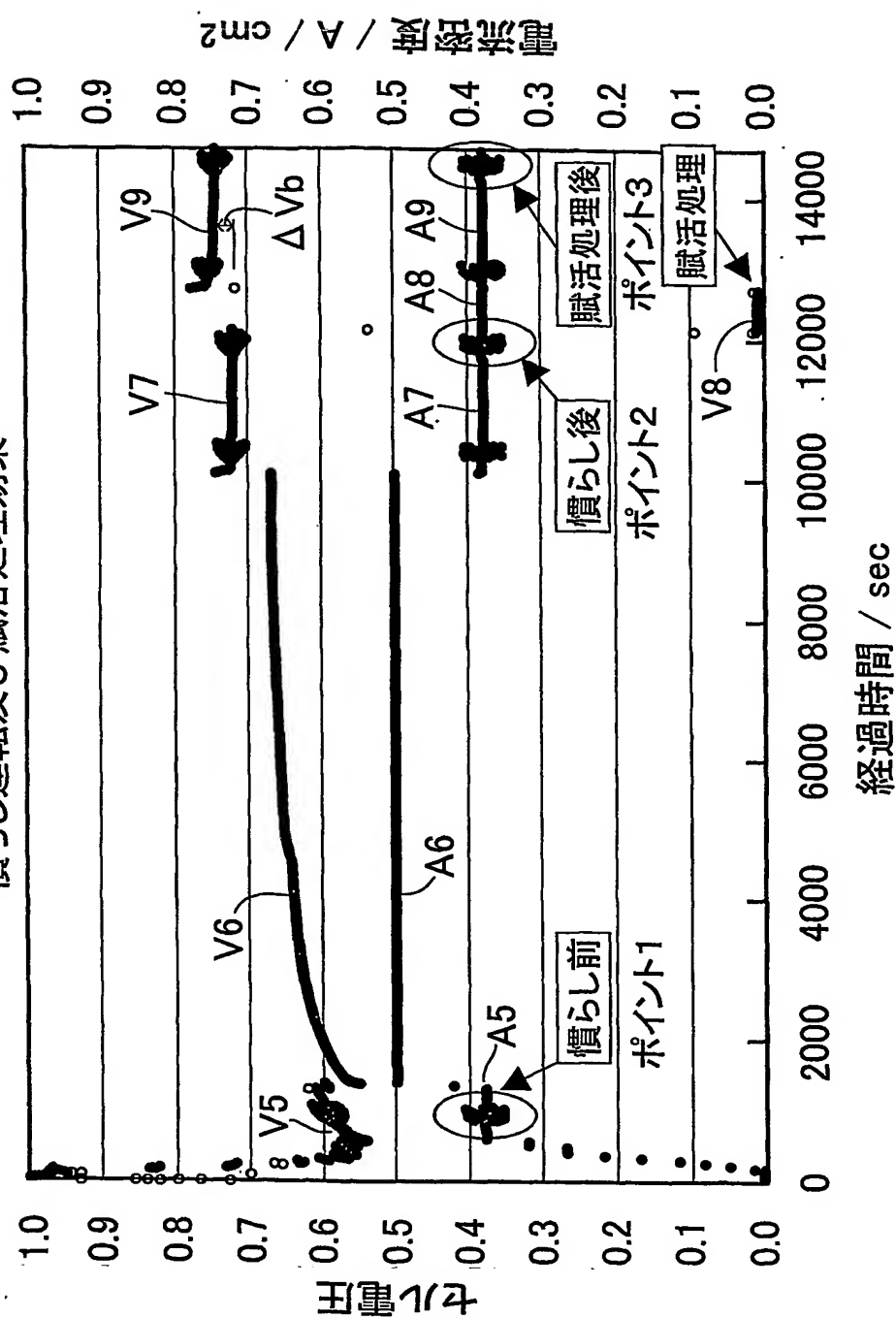
6. 請求の範囲1～請求の範囲5のうちのいずれか一項において、前記アノード極及び前記カソード極は同一または同系の触媒金属を有しており、且つ、変更前の前記アノード極の触媒金属担持量を相対表示で100とすると、変更前の前記カソード極の触媒金属担持量は75～125に設定されていることを特徴とする燃料電池の運転方法。

7. 請求の範囲1～請求の範囲6のうちのいずれか一項において、変更前のカソード極のガス配流板、変更前のアノード極のガス配流板が設けられており、且つ、変更前の前記アノード極のガス配流板における圧損を100と相対表示する

とき、変更前の前記カソード極における圧損は75～125に設定されていることを特徴とする燃料電池の運転方法。

図1

慣らし運転及び賦活処理効果



2
図

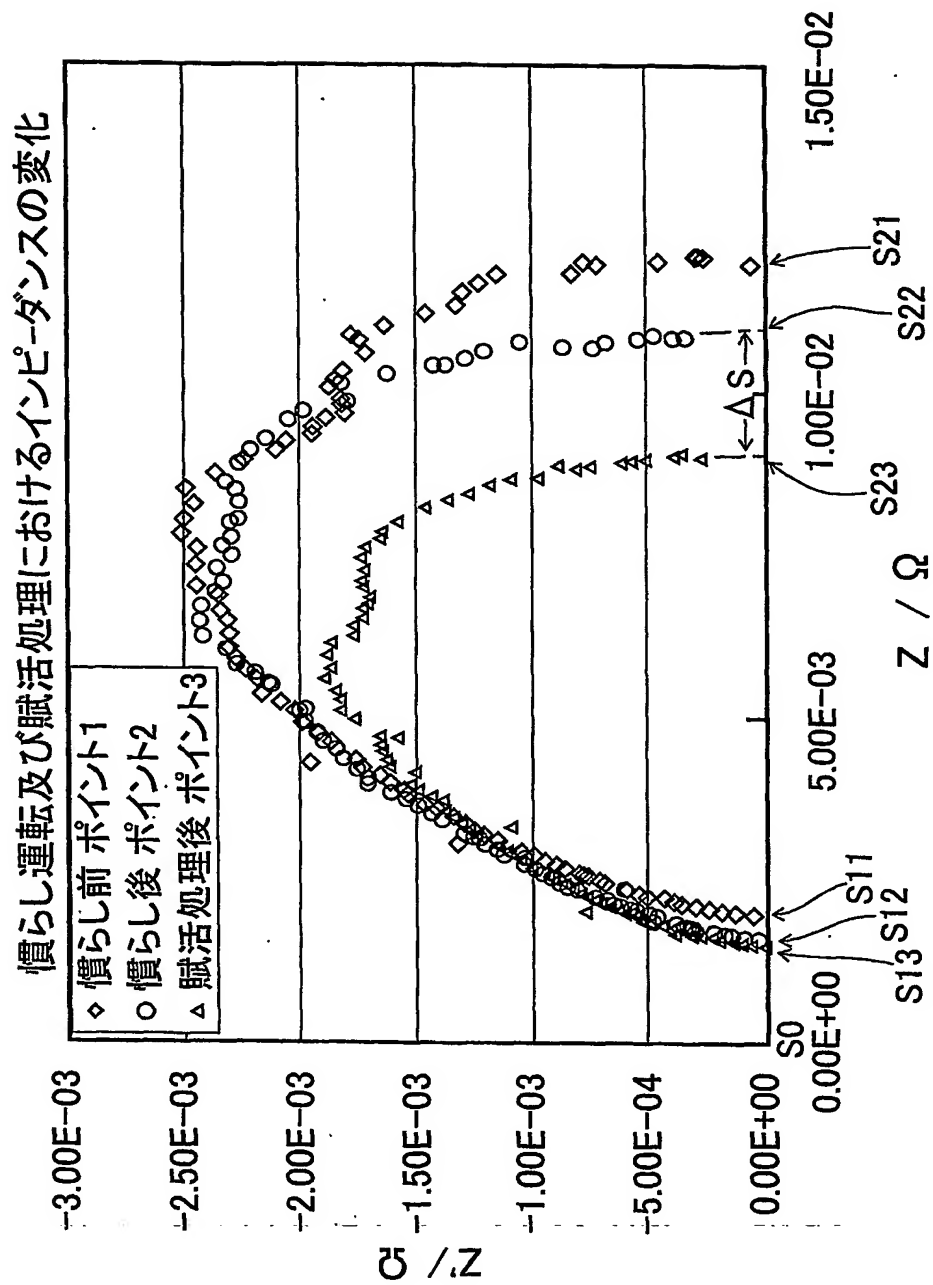


図3

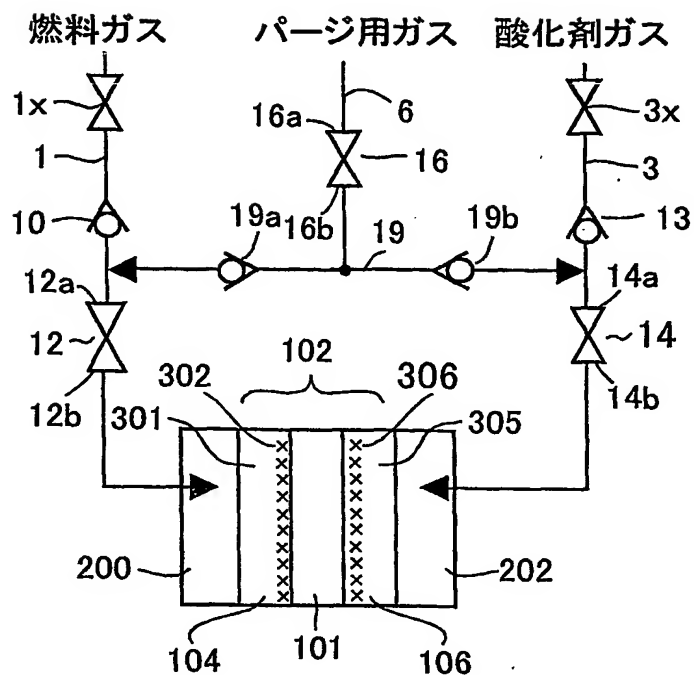


図4

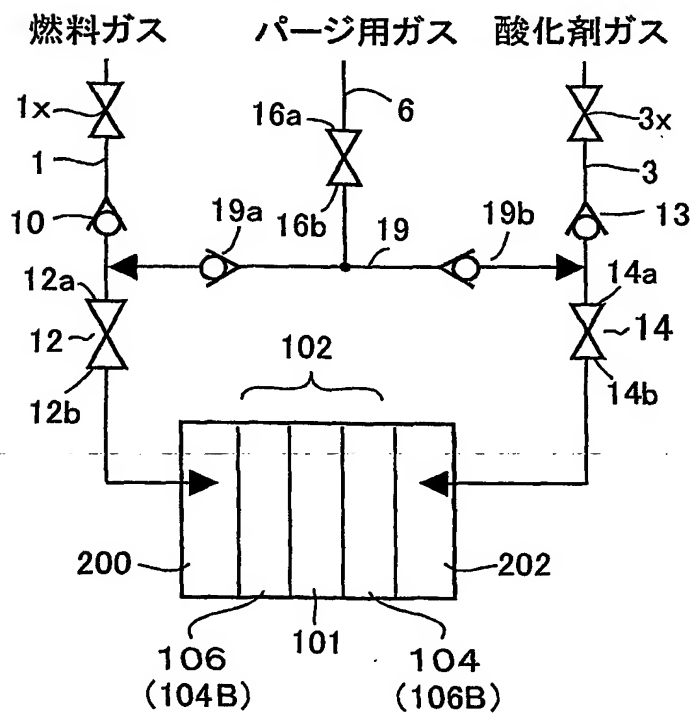


図5

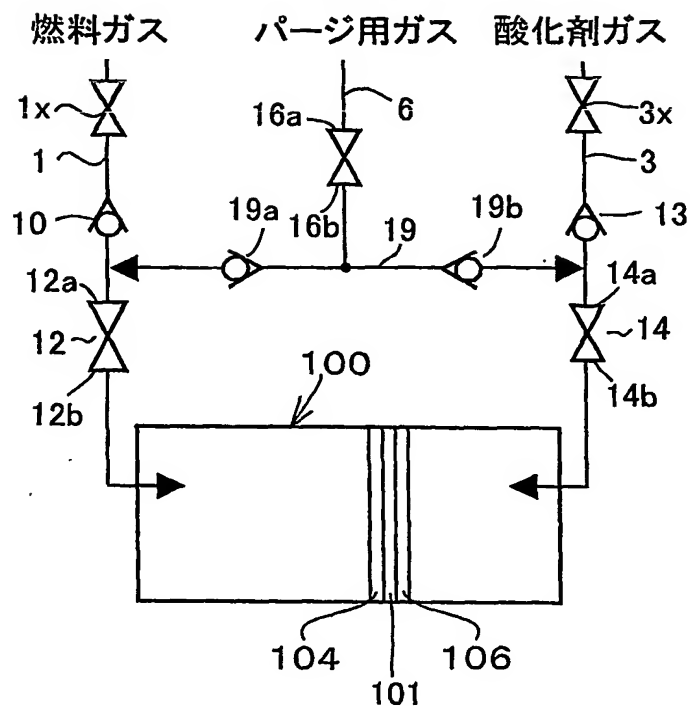
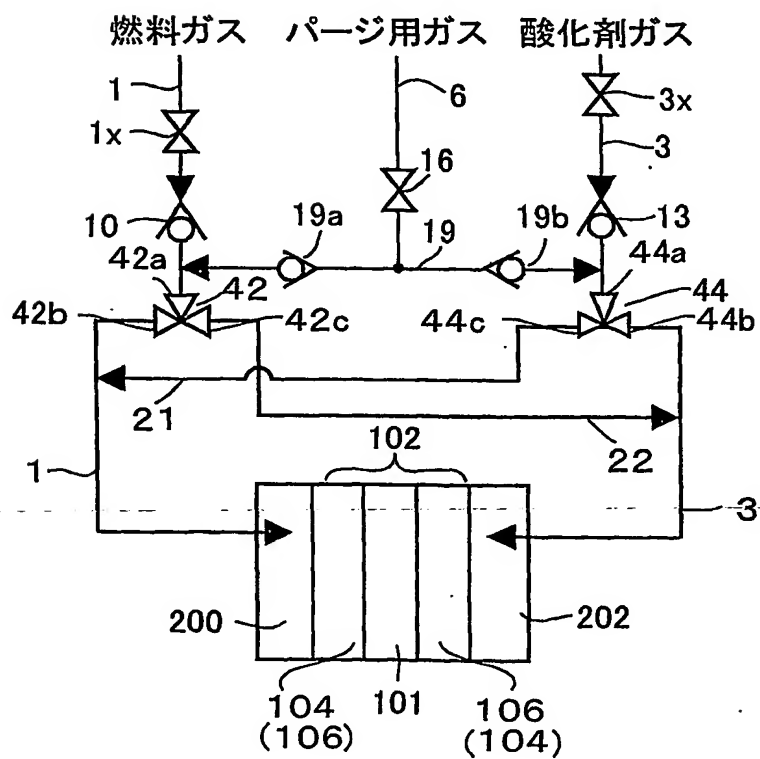


図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/00-H01M8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-85037 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claim 6; Par. Nos. [0022] to [0023], [0033] (Family: none)	1-7
X	JP 59-171474 A (Hitachi, Ltd.), 27 September, 1984 (27.09.84), Full text (Family: none)	1-7
X	JP 5-129028 A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 25 May, 1993 (25.05.93), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2004 (20.10.04)Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-54141 A (Yoyu Tansan'engata Nenryo Denchi Hatsuden System Gijutsu Kenkyu Kumiai), 26 February, 1999 (26.02.99), (Family: none)	1-7
A	WO 01/99218 A1 (INTERNATIONAL FUEL CELLS, LLC.), 27 December, 2001 (27.12.01), & JP 2003-536232 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/00~H01M8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-85037 A (松下電器産業株式会社) 2001. 03. 30, 請求項 6、【0022】 - 【0023】、【0033】 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 59-171474 A (株式会社日立製作所) 1984. 09. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 5-129028 A (ヤマハ発動機株式会社) 1993. 05. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-54141 A (熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合) 1999. 02. 26, (ファミリーなし)	1-7
A	WO 01/99218 A1 (INTERNATIONAL FUEL CELLS, LLC) 2001. 12. 27, & JP 2003-536232 A	1-7

要約書

燃料電池の性能が低下するときであっても、燃料電池の性能の回復を図る燃料電池の運転方法を提供する。電解質膜と電解質膜101を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極104及びカソード極106とをもつ膜電極接合体102を搭載する燃料電池を用いる。カソード極106に酸化剤を供給すると共に、アノード極104に燃料を供給して発電する。時間が経過したら膜電極接合体102の表裏を反転させて、反転前のアノード極104をカソード極に変更すると共に、反転前のカソード極106をアノード極に変更する変更操作を行う。変更操作後に、変更後のカソード極に酸化剤を供給すると共に、変更後のアノード極に燃料を供給して発電を再開する。